VERSUCHE ZUM CHEMISCHEN VERHALTEN DER AZO-DIACYLVERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Walter Naumann
Frankfurt/Main

1953

D 30

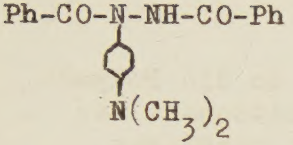
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Beitrag zur Chemie der Azo-diaroylverbindungen.

Durch Oxydation der entsprechenden Diaroylhydrazine (I) mit gasförmigem Chlor wurden erstmals bzw. mit verbesserter Ausbeute folgende Azo-diaroylverbindungen (II) dargestellt: Azo-dibenzoyl (III), Azo-di-p- und Azo-di-o-chlorbenzoyl (IV, V), Azo-di-p-anisoyl (VI) und Azo-di-p-toluyl (VII).

$$\underset{\text{I}}{\text{Ar-CO-NH-NH-CO-Ar}} \xrightarrow[-2HCl]{+Cl_2} \underset{\text{II}}{\text{Ar-CO-N=N-CO-Ar}} \quad ; \text{Ar=Aroyl}$$

Es ergab sich, daß negativierende Substituenten die Beständigkeit der Azo-diaroyle erhöhen und positivierende Substituenten ihre Beständigkeit verringern. Dieses unterschiedliche Verhalten zeigt sich in der Neigung zum Übergang in die Stufe der Diaroylhydrazine, bei der Thermolyse und der Photolyse. So entstehen bei der Belichtung einer benzol. Lösung mit UV-Licht aus III Tribenzoylhydrazin und Benzoesäure neben Spuren von Benzil. IV und V zerfallen unter den gleichen Bedingungen unter kräftiger Stickstoffentwicklung; als Hauptreaktionsprodukte entstehen p,p' bzw. o,o'-Dichlorbenzil. VI zerfällt dagegen im ultravioletten Licht nur langsam und liefert als Hauptprodukt Trianisoylhydrazin. Ähnlich verhält sich VII. Bei der Thermolyse und Photolyse der Azo-diaroyle wurde nach Radikalen gefahndet, die sich an ihrer Fähigkeit zur Polymerisationsauslösung hätten erkennen lassen sollen. Styrol und Acrylnitril wurden jedoch bei der Thermolyse nicht polymerisiert. Geringe Mengen von Polyacrylnitril, die bei der Lichtzersetzung der halogenierten Verbindungen IV und V gebildet werden, sind vermutlich auf einen spurenweisen photolytischen Zerfall der entstehenden Benzile zurückzuführen. Dimethylanilin wird durch III oxydativ entalkyliert, (Bildung von I, Monomethylanilin und CH_2O neben wenig Tribenzoylhydrazin, Benzaldehyd, Benzoesäure und eine basiche Verbindung, die ein Addukt aus III und Dimethylanilin ist). Wichtig für die Deutung des Chemismus ist die Isolierung des Adduktes VIII, welches bei der sauren Hydrolyse in p-Aminodimethylanilin und Benzoesäure zerfällt.



VIII)

Die Photolyse von Phenyl-azo-triphenylmethan ergab eine weitgehende Übereinstimmung mit der bereits von H. Wieland untersuchten thermischen Zersetzung dieser Verbindung.

II. Über das analoge Verhalten der Azo-diacylverbindungen zum molekularen Sauerstoff.

Es konnte weiteres experimentelles Material gefördert werden zur Sicherung der Analogie zwischen dem elementaren Sauerstoff und Verbindungen mit der Azo-dicarbonyl-Gruppierung -CO-N=N-CO-. So gibt III mit Benzaldehyd in Toluol bei Zugabe einer geringen Menge eines Radikalerzeugers (z. B. Azo-isobuttersäurenitril), Tribenzoylhydrazin. Diese Umsetzung kann als radikalische Kettenreaktion analog wie die Autoxydation des Benzaldehyds gedeutet werden. Wie bekannt, reagiert Triphenylmethyl mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoffdonatoren zu Triphenylmethylhydroperoxyd. Beim Kochen einer benzol. Trityllösung mit Azo-dicarbonsäureester (IX) ROOC-N=N-COOR entsteht eine Verbindung der Struktur Ph_3C-N-COOR. In Analogie zum Verhalten des Tetra-
HN-COOR

lins gegen O_2 baut dieses in Abhängigkeit von der Konzentration 1 bzw. 2 Molekel IX in die 1 bzw. 1,4-Stellung des hydrierten Ringes ein. Die Struktur dieser Addukte konnte durch Überführung in 1,2-Dihydronaphthalin bzw. Naphthalin und Hydrazindicarbonsäureester gesichert werden. Versuche aus Isopropylbenzol und IX das dem Cumolhydroperoxyd entsprechende Hydrazinderivat zu synthetisieren, führten nicht zum Ziel. Bei der Umsetzung von Styrol mit IX entstand nicht das dem polymeren Styrolperoxyd analoge Mischpolymerisat aus Styrol und IX, sondern unter Einbau von 2 Mol Azoester eine Verbindung, die bereits Diels und Alder erhalten hatten. Auch in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd entsteht ausschließlich dieses Addukt, ohne daß Polystyrol gebildet würde. Dies läßt vermuten, daß der Azoester

momentan mit Radikalen reagiert und so die Polymerisation im Keime erstickt. Die Bereitschaft des Azoesters mit Durchgangsradikalen zu reagieren zeigt sich auch bei der Einwirkung auf das System Dibenzoylperoxyd - Dimethylanilin, welches lebhaft Sauerstoff aufnimmt. Zusatz einer genügenden Menge von IX unterdrückt die Sauerstoffaufnahme völlig.

Lebenslauf.

Am 26. März 1922 wurde ich in Butzbach (Hessen) geboren. Ab Ostern 1928 besuchte ich die dortige Volksschule. Nach dreijähriger Grundschulzeit trat ich an Ostern 1931 in die Weidig-Oberrealschule in Butzbach ein. Im Frühjahr 1933 kam ich an die Augustinerschule in Friedberg (Hessen), an der ich im Februar 1939 die Reifeprüfung ablegte. Vom 1. 4. - 10. 10. 1939 war ich im ehemaligen Reichsarbeitsdienst. Im I. Trimester 1940 begann ich an der Ludwigsuniversität in Gießen Chemie zu studieren und legte daselbst im So.-Semester 1941 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Am 8. 10. 1941 wurde ich zur Wehrmacht eingezogen und war Soldat bis zu meiner Entlassung aus amerikanischer Kriegsgefangenschaft im Sommer 1945. Ab So.-Semester 1946 setzte ich mein Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main fort. Im Juli 1951 legte ich hier die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Herrn Professor Dr. L. Horner bin ich für die Anregungen und die Unterstützung bei der Ausführung der unter seiner Leitung angefertigten Dissertation zu tiefem Dank verpflichtet.

1. Referent: Prof. Dr. L. Horner
2. Referent: Prof. Dr. Th. Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1954

Promotionsdatum
30. 7. 1954

53/178 X'1